

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-232193

(43)Date of publication of application : 10.09.1996

(51)Int.Cl.

D21H 19/20

(21)Application number : 07-344832

(71)Applicant : NIPPON PAPER IND CO LTD

(22)Date of filing : 06.12.1995

(72)Inventor : SATAKE HISAMI
TAKANO TOSHIYUKI
FUKUDA MOTOI
UEHORI YUKIKO

(30)Priority

Priority number : 06339083 Priority date : 28.12.1994 Priority country : JP

(54) PRINTING PAPER AND NEWS PRINTING PAPER HAVING IMPROVED WATER ABSORBENCY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a printing paper having improved water absorbency and improved balance of surface strength and stripping quality by coating a water absorbency-controlling composition on paper substrate.

CONSTITUTION: A water-soluble polyacrylamide selected from a nonionic polyacrylamide such as (meth) acrylamide or a group of polyacrylamide having a cationic or an amphoteric, preferably having a tertiary amine group and/or quaternary ammonium group is used as A-component, a water-soluble anionic copolymer of a monomer having a hydrophobic substituting group such as styrenic group and an anionic monomer having carboxylic acid and/or sulfonic acid group, such as styrene/acrylic acid or α -olefin/maleic acid is used as B-component and both components are mixed in a solid component weight ratio of (A:B)=(20:80)-(80:20) to prepare a water absorbency-controlling composition. The resultant composition is coated on paper substrate by a gate roll coater method in an amount of 0.1-0.6g/m² per one surface to obtain the objective news printing paper having 20-200sec drop water absorbency degree and 80-95° contact angle.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3093965

[Date of registration] 28.07.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-232193

(43) 公開日 平成8年(1996)9月10日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	P I	技術表示箇所
D 2 1 H 19/20			D 2 1 H 1/34	E

審査請求 未請求 請求項の数16 F D (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願平7-344932	(71) 出願人	000183484 日本製紙株式会社 東京都北区王子1丁目4番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)12月6日	(72) 発明者	佐竹 寿巳 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社中央研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平6-339083	(72) 発明者	高野 俊幸 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社中央研究所内
(32) 優先日	平6(1994)12月28日	(72) 発明者	福田 基 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社中央研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 藤野 清也 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸水性を改良した印刷用紙及び新聞印刷用紙

(57) 【要約】

【課題】 高速オフセット印刷に適した印刷用紙の提供

【解決手段】 塗工装置によって原紙の吸水性をコントロールする材料を表面に塗布することによって、紙面の吸水性をコントロールする印刷用紙において、吸水性コントロール材料の成分の一つが、1)ノニオン性ポリアクリルアミド、カチオン性ポリアクリルアミド、両性ポリアクリルアミドより選ばれた水溶性ポリアクリルアミドであり、もう一つの成分が、2)疎水性置換基を有するアニオン性共重合体であって、これらを主成分とする水溶性塗布液を紙表面に塗工して、塗工層として設けた印刷用紙。

(2)

特開平8-232193

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 印刷用紙原紙に、下記の成分Aおよび成分Bの2成分を主体とする吸水性コントロール組成物を含有した塗工層を設けた吸水性の改良された印刷用紙。

成分A：1)ノニオン性ポリアクリルアミド

2)カチオン性ポリアクリルアミド

3)両性ポリアクリルアミド

上記1)～3)から、少なくとも一つ選ばれた水溶性ポリアクリルアミド

成分B：疎水性置換基を有するモノマーと、カルボキシル基および／またはスルホン基を有するモノマーとの水溶性アニオン性共重合体

【請求項2】 新聞印刷用紙原紙に、請求項1記載の成分Aおよび成分Bの2成分を主体とする吸水性コントロール組成物を含有した塗工層を設けた新聞印刷用紙。

【請求項3】 請求項1記載の印刷用紙において、吸水性コントロール組成物を構成する成分の一つである成分Aが、第3級アミン基および／又は第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性、あるいは両性ポリアクリルアミドであることを特徴とする印刷用紙。

【請求項4】 請求項2記載の新聞印刷用紙において、吸水性コントロール組成物を構成する成分の一つである成分Aが、第3級アミン基および／又は第4級アンモニウム塩基を有するカチオン性、あるいは両性ポリアクリルアミドであることを特徴とする新聞印刷用紙。

【請求項5】 請求項2あるいは請求項4のいずれかに記載の新聞印刷用紙において、吸水性コントロール組成物を構成する成分の一つである成分Bが、スチレン系モノマーとアクリル酸系モノマーとの水溶性アニオン性共重合体であることを特徴とする新聞印刷用紙。

【請求項6】 請求項5記載の新聞印刷用紙において、吸水性コントロール組成物を構成する成分の一つである成分Bが、スチレン／アクリル酸共重合体であることを特徴とする新聞印刷用紙。

【請求項7】 請求項2あるいは請求項4のいずれかに記載の新聞印刷用紙において、吸水性コントロール組成物を構成する成分の一つである成分Bが、オレフィン系モノマーとマレイン酸系モノマーとの水溶性アニオン性共重合体であることを特徴とする新聞印刷用紙。

【請求項8】 請求項7記載の新聞印刷用紙において、吸水性コントロール組成物を構成する成分の一つである成分Bが、 α -オレフィン／マレイン酸共重合体であることを特徴とする新聞印刷用紙。

【請求項9】 請求項2あるいは請求項4のいずれかに記載の新聞印刷用紙において、吸水性コントロール組成

2

ある成分Bが、スチレン／マレイン酸共重合体であることを特徴とする新聞印刷用紙。

【請求項11】 請求項2、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9あるいは請求項10のいずれかに記載の新聞印刷用紙において、吸水性コントロール組成物を構成する成分A及び成分Bの比率（固形分重量比）が、A：B＝20：80～80：20の範囲にあることを特徴とする新聞印刷用紙。

【請求項12】 請求項2、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10あるいは請求項11のいずれかに記載の新聞印刷用紙において、点滴吸水度（Japan TAPPI、No.33に準拠、滴水量1 μ lで測定）が20秒～200秒の範囲にあることを特徴とする新聞印刷用紙。

【請求項13】 請求項2、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11あるいは請求項12のいずれかに記載の新聞印刷用紙において、接触角（滴水量5 μ lで5秒後に測定）が、80度～95度の範囲にあることを特徴とする新聞印刷用紙。

【請求項14】 請求項2、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、請求項12あるいは請求項13のいずれかに記載の新聞印刷用紙において、吸水性コントロール組成物の塗布量が、0.1～0.6 g/m²（片面当たり）の範囲にあることを特徴とする新聞印刷用紙。

【請求項15】 請求項1あるいは請求項3記載の印刷用紙において、吸水性コントロール組成物をゲートロールコーター方式で塗工することを特徴とする印刷用紙。

【請求項16】 請求項2、請求項4、請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項9、請求項10、請求項11、請求項12、請求項13あるいは請求項14のいずれかに記載の新聞印刷用紙において、吸水性コントロール組成物をゲートロールコーター方式で塗工することを特徴とする新聞印刷用紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、吸水性などが改良された印刷用紙、特に、新聞印刷用紙及びそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、印刷技術は、オフセット印刷化、カラー印刷化、高速大巻印刷化、自動化など大きな進歩を遂げてきている。これに伴い、印刷用紙に対しても、作業性、印刷適性の面から各種の物性の改良が求められ

(3)

特開平8-232193

3

内に、指定された部数を確実に印刷しなければならず、一般印刷用紙以上に厳しい品質を要求される紙である。この点では、新聞印刷用紙は、特殊な紙であり、紙の分類上も独自の分類がされている。最近の新聞印刷用紙は、軽量化、DIPの高配合化などが求められており、これらの点によるマイナス面を克服しながら、各種の改良を行う必要がある。そのような意味からすると、新聞印刷用紙の改良は、一般印刷用紙の改良とは、かなり次元の異なる厳しいものとなっている。

【0003】新聞印刷についても、近年、各種の要求（例えば、印刷の高速化の要求、カラー紙面の要求、多品種印刷の要求、自動化の要求など）の点から、新聞印刷へのコンピューターシステム導入の時期と相まって、凸版印刷からオフセット印刷への転換が急速にすすんでいる。このオフセット印刷の普及は、新聞印刷用紙に対して、凸版印刷用の新聞印刷用紙とは異なった品質を要求している。例えば、(1) 湿潤強度があり、水切れなどがなく、(2) 吸水性が適度に保たれていること、(3) 紙粉の発生がないことなどの品質である。要求されている品質の中でも、特に、吸水性の保持、言い換

えれば吸水性コントロール（言い換えれば、サイズ性の付与）は、重要な課題となっている。当然のことながら、一般印刷用紙についても、同様なことが望まれている。

【0004】一般印刷用紙では、吸水性コントロールは、例えば、サイズ剤などの薬品を内添する方法（内添サイズ）、あるいは外添する方法（外添サイズ）により、行われている。内添とは、いわゆるウェットエンドで、パルプスラリー中に薬品を添加し、抄紙と同時に紙内部に薬品を含有させる方法のことであり、外添とは、抄紙後、2本ロールサイズプレスあるいはゲートロールコーターなどに代表される塗工機を用いて、薬品を紙表面に塗布する方法である。

【0005】内添用のサイズ剤としては、酸性抄紙の場合、強化ロジンサイズ剤、エマルジョンサイズ剤、合成系サイズ剤などが、中性抄紙の場合、アルキルケテンダイマー（AKD）、アルケニルコハク酸無水物（ASA）などが知られている。また、特開昭60-88196号公報及び特開平4-363301号公報などには、カチオン化デンプンとアルキルケテンダイマーから成るサイズ剤が開示されている。また、外添用のサイズ剤（表面サイズ剤とも呼ばれる。）としては、ステレン/マレイン酸系共重合体、ステレン/アクリル酸系共重合体などのアニオン性ポリマー；ロジン、トール油及びフタル酸などのアルキド樹脂ケン化物、石油樹脂とロジンのケン化物などのア

4

などにより対処しているのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、新聞印刷用紙における吸水性コントロール対策のうち、一般印刷用紙でも用いられているサイズ剤などの薬品を内添する方法（内添サイズ）は、(1) 薬品を低濃度パルプスラリーに添加する必要がある、(2) パルプシートへの薬品の定着量が一定しない（薬品の定着量が低い）、(3) 循環白水を使用している、などの点から、薬品の添加量のコントロールが難しく、過剰添加の必要があった。この過剰添加は、紙力の低下、マシントラブル、著しい白水系の汚れなどを引き起こしやすく、コスト、品質、操業性などの面から問題があった。また、原料配合の変更や抄紙条件の変更することは、例えば、実機では原料の大きな変動などがあり、一時的対応策としてはともかく、長期的対応策としては、不適当であった。また、新聞印刷用紙の吸水性コントロール対策として、薬品を外添する方法、言い換えれば、一般印刷用紙で用いられている表面サイズ剤を外添する方法（外添サイズ）の適用も考えられる。

【0007】新聞印刷用紙への表面処理剤の塗工は、経済的な面から、オンマシーン塗工が一般的であり、高速塗工が可能な被膜形成転写方式であるゲートロールコーターが用いられているのが普通である。このゲートロールコーター方式の特徴は、例えば、紙技術誌 43 4 (1989)p36、紙パルプ技術タイムズ、Vol.36, No.12 (1993), p29 などに簡単にまとめられているが、一般印刷用紙で用いられている従来型2ロールサイズプレス方式と比較して、塗工液を紙表面にとどめることが可能であり、紙表面の改良に効果的である点にある。すなわち、2ロールサイズプレス方式では、原紙は、塗工液のボンド（液溜り）中を通過するため、塗工液の原紙への浸透が非常に大きいのに対し、ゲートロールコーター方式では、塗工液があらかじめ被膜を形成し、その膜が転写が行われるため、塗工液の原紙への浸透があまり起こらない。そのため、ゲートロールコーター方式では、塗工材料が原紙表面にとどまる傾向があり、効率良く紙表面を改良することが可能である。しかしながら、このゲートロールコーター方式による塗工では、塗工液が原紙に浸透しないため、従来用いられている表面サイズ剤では、十分なサイズ効果（吸水性の付与効果）が得られない欠点があった。

【0008】また、薬品を外添する方法は、特に、新聞印刷用紙においては、“表面強度の改良”という目的も、重要な目的の一つである。すなわち、新聞印刷用紙

(4)

特開平8-232193

5

登化の進層により、新聞印刷用紙の不透明度の低下、紙力の低下などの問題が生じており、これらの問題に対処するために、填料、顔料の増配が必要となっている。しかし、これらの成分の増配は、新聞印刷用紙自体が薄く、軽くなっていることと相まって、これらの成分が、用紙表面から剥離しやすい傾向を生んでいる。この傾向は、軽登化が進層するほど、深刻な問題となっており、例えば、坪量46g/㎡未満の新聞印刷用紙の改良は、坪量46g/㎡以上の新聞印刷用紙の改良より非常に困難な課題となってきた。一方、DIPの高配合化は、DIP由来の各種成分（微細繊維、填料及び顔料など）の増加を招いている。これらの成分の増加も、紙粉落ち、紙力の低下などの問題を引き起こしており、これらの問題も、DIPの配合率が増加するほど、重大な問題となっている。いずれにせよ、新聞印刷用紙の最近の傾向は、特に、表面強度の面で、大きなマイナス要因となっている。

【0009】新聞印刷用紙の表面強度の改良は、大別して、非塗工での対策と塗工による対策の2つが知られている。非塗工での対策は、原料配合の変更、抄紙条件の変更、紙力増強剤の増量などによる方法であるが、もはやこれだけではオフセット印刷用新聞印刷用紙への厳しい品質要求に対応することは困難な状況である。これに対し、塗工による対策は、澱粉、化工澱粉（酸化澱粉、澱粉誘導体など）やポリビニルアルコール（以下、「ポリビニルアルコール」を「PVA」と略す。）などの表面処理剤を、新聞印刷用紙原紙に表面塗工（外添）する方法であり、表面強度の改良に有効な手段となっている。

【0010】しかし、表面強度対策として行われている澱粉、化工澱粉（酸化澱粉、澱粉誘導体など）、PVAなどの表面処理剤を外添する方法は、表面強度の点では、確かに効果があるが、吸水性を改良することはできなかった。また、これらの薬品を外添する方法は、薬品を多量に用いた場合、その薬品が水で湿潤された状態では粘着性を示すため、新聞印刷用紙の製造時あるいは印刷時に、粘着性に起因するトラブル（いわゆる「ネッバリ」と呼ばれる現象）を起こす問題があった。このネッバリ問題は、ゲートロールコーター方式で塗工を行った場合、2本ロールサイズプレス方式と比較して、より顕著で、深刻な問題であった。したがって、外添用の薬品については、その塗工品の粘着性が低いこと、別の言い方をすれば、その塗工品の剥離性が良好であることも、考慮する必要もあると言える。

【0011】特開平7-119078号公報及び特開平7-138998

6

印刷用紙で用いられているAKDあるいはASAを、新聞用紙で用いられている表面強度対策材料（澱粉、PVAなど）と組み合わせたものと考えることができる。しかしながら、AKDあるいはASAの使用は、一般に、摩擦係数低下の問題があり、これらの表面サイズ剤でも、その欠点が避けられず、大きな問題であった。AKDあるいはASAを含有する塗工材料に、防滑剤を配合することも考えられるが、印刷時などに防滑剤成分の欠落の恐れがあり、あまり好ましくない。また、一般印刷用紙で用いられている表面サイズ剤は、表面強度対策材料として考えた場合、表面強度改良効果が不十分なものであった。

【0012】そこで、本発明では、薬品を外添する方法により、吸水性（サイズ性）及び表面強度の両方をバランスよくを改良した印刷用紙、特に、新聞印刷用紙と、その製造方法の提供を課題とした。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題は、印刷用紙原紙上に、カチオン性を有するポリアクリルアミド及びアニオン性水溶性ポリマーの2者を主体とする吸水性コントロール層を設けることにより解決を図った。この方法は、一般印刷用紙にも適用可能であるが、とりわけ新聞印刷用紙の場合に有効であるので、以下、新聞印刷用紙について説明する。

【0014】新聞印刷用紙原紙に、ノニオン性ポリアクリルアミド、カチオン性ポリアクリルアミド（例えば、第3級アミン基及び／又は第4級アンモニウム塩基を有する水溶性ポリアクリルアミド）、あるいは両性ポリアクリルアミドを単独で塗工しても、表面強度の向上を図ることができるものの、吸水性を改良することはできなかった。例えば、酸化澱粉を新聞印刷用紙原紙に、塗布量0.5～1.6g/㎡の範囲で塗布しても、その塗工品の吸水性は、後述の点滴吸水度法で数秒程度であり、不十分であった。また、アニオン性の疎水基を有する共重合体単独の塗工は、表面強度改良効果が不十分であり、また、塗工品の剥離性に問題のないレベルで、吸水性を改良することはできなかった。また、後に述べるが、本発明の吸水性コントロール層は、イオン的なコンプレックスによるものと考えられる。このようなコンプレックスを紙用薬品に応用した例としては、例えば、紙パ技協誌（VOL.45, No.2, (1991)245-249）に、アニオン性紙力剤と特殊なカチオン性紙力剤を混合して、高分子量のイオンコンプレックスを形成させた紙力増強剤を、パルプスラリーに添加する方法が記載されている。しかしながら、この方法は、あくまでも薬品を

(5)

特開平8-232193

7

う諸問題を解決することはできない。

【0015】一方、特開昭52-148211号公報、特開昭56-118995号公報、特開平3-54609号公報などに、アニオン性樹脂及びカチオン性樹脂を含有する塗布液を用いた表面サイジング方法などが開示されている。特開昭52-148211号公報では、アニオン性樹脂及びカチオン性樹脂を含有する塗布液を用いた段ボール用強化中芯紙の製造方法について記載されている。しかしながら、この方法は、主として、圧縮強度及び剛度の改良を図ったものであり、特に、吸水性の向上を目的としたものではない。また、この公報の実施例では、薬品の塗布量も10g/m²程度であり、一般印刷用紙に適応されるには、ほど遠いレベルである。特開昭56-118995号公報では、例えば、酸化澱粉、塩化ビニリデン/アクリルアミド共重合体及びポリエチレンイミンから成る表面サイズ剤を用いる耐油紙の製造方法が記載されている。しかしながら、耐油紙が、油に対する抵抗性が求められる紙であるのに対し、本発明の印刷用紙は、オフセット印刷における高速印刷に対応して、インク（言い換えれば、油）に対しての吸収性が求められる紙であり、全く正反対の技術である。

また、特開昭56-118995号公報では、ケテン2量体、カチオン化澱粉及びアニオン性重合体の3者から成る表面サイジング剤が開示されているが、この表面サイジング剤では、摩擦係数の低下の問題がある。

【0016】さらに、特開昭62-122781号公報及び特開昭62-146674号公報などには、塩基性ポリマーと酸性ポリマーとのポリマーコンプレックスを含有するインク受容層を有するインクジェット記録用被記録材が開示されている。しかし、これらの公報では、両ポリマーは、ジメチルホルムアミドなどの有機溶媒に溶解して、塗布液

としているため、一般印刷用紙に適応するのは困難である。また、インクジェット記録用被記録材は、水-多価アルコール混合系から成るインクジェット用インクに対する受容性（言い換えれば、吸収性）が要求されており、本発明で求めている吸水性とは、異なる要求である。

【0017】しかしながら、本発明者らは、新聞印刷用紙原紙に、特定のポリアクリルアミド及びアニオン性の疎水基を有するポリマーの2者を組み合わせた薬品を外添する方法により、吸水性を改良し、かつ表面強度と剥離性をバランスよく改良した新聞印刷用紙が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、紙表面に、下記の成分A及び成分Bの2成分を主体とする吸水性コントロール組成物を含有した塗工層を設けた印刷用紙、特に、新聞印刷用紙に関する。

8

クリルアミド

成分B：疎水性置換基を有するモノマーと、カルボキシル基またはスルホン酸基を有するモノマーとのアニオン性共重合体

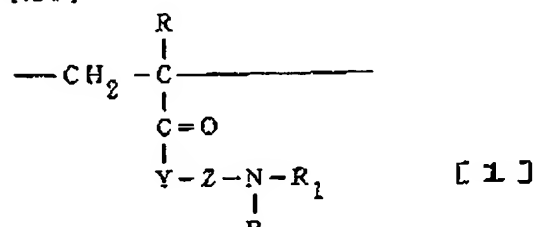
本発明の吸水性コントロール組成物は、上記成分A及びBの2成分を主体として構成される。

【0018】本発明の吸水性コントロール組成物で用いられる成分Aは、カチオン性を有するポリアクリルアミド（以下、「ポリアクリルアミド」を「PAM」と略す。）であり、ノニオン性PAM、カチオン性PAM、両性PAMが含まれる。成分Aとして使用されるノニオン性PAMとしては、例えば、（メタ）アクリルアミド（ここで、（メタ）はメタがある場合も含むという表示として使用し、「（メタ）アクリルアミド」とは、「メタアクリルアミド及び/またはアクリルアミド」を意味する。以下、同様とする）の重合体、あるいは共重合体、（メタ）アクリルアミドと共重合可能なノニオン性モノマーと（メタ）アクリルアミドの共重合体などが挙げられる。これらのPAMは、本質的にはノニオン性であるが、一部のアミド構造がアミディウム（ $-CONH_2^+$ ）の形で存在し、若干の弱いカチオン性を帯びているとされている。それ故、ノニオン性PAMでも、本発明において、成分Aとして、使用することが可能である。

【0019】また、成分Aとして用いられるカチオン性PAM及び両性PAMは、簡単に言えば、カチオン性モノマー単位を有しているPAMのことであり、望ましくは、カチオン性モノマー単位として、第3級アミン基（あるいは、第3級アミン塩基）を有するモノマー単位及び/または第4級アンモニウム塩基を有するモノマー単位を有するPAMがよい。また、基本的に、カチオン性モノマー単位以外にアニオン性モノマー単位を含有していないPAMが、カチオン性PAMであり、他方、カチオン性モノマー単位以外にアニオン性モノマー単位も有するPAMが両性PAMである。カチオン性モノマー単位について、具体的に言及すれば、一般式[1]及び[2]で表されるモノマー単位が、さらに好ましい。

【0020】

【化1】

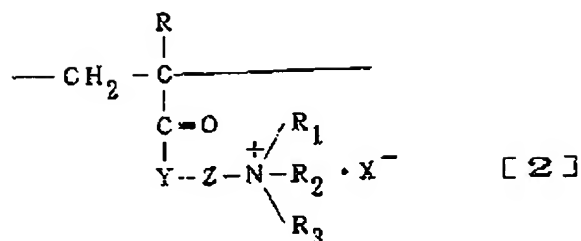


(6)

特開平8-232193

9

10



【0022】ここで、Rは、メチル基、あるいは水素原子を表す。Yは、NH、あるいは酸素原子を表す。Zは、CH₂、CH(OH)CH₂、あるいは炭素数1～4個のアルキレン基を表す。R₁、R₂及びR₃は、炭素数1～18個のアルキル基、ベンジル基、あるいは水素原子を表す。ただし、R₁、R₂及びR₃は、同一でも、異なってもよい。Xイオンは、陰イオンを表し、ハロゲン原子イオン（塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンなど）、硫酸イオン、アルキル硫酸イオン（メチル硫酸イオン、エチル硫酸イオンなど）、アルキルスルホン酸イオン、アリールスルホン酸イオン、酢酸イオンを表す。]

【0023】カチオン性モノマー単位をPAMに導入する方法としては、例えば、(a) 各種PAMをマンニヒ反応を利用して変性させる方法、(b) 各種PAMをホフマン分解反応を利用して変性させる方法、(c) 第3級アミン基、あるいは第4級アンモニウム塩基を有するモノマーを共重合させる方法、(d) 第3級アミン基を有するモノマーを共重合させた後、アルキル化、アリール化などの反応により、第4級アンモニウム塩基に変換する方法などが挙げられる。

【0024】例をあげると、(c)の共重合させる方法では、例えば、(メタ)アクリルアミドとカチオン性モノマー（第3級アミン基、あるいは第4級アンモニウム塩基を有するモノマー）、あるいは(メタ)アクリルアミド誘導体とカチオン性モノマーを用いて共重合させればよい。言い換えれば、本発明では、成分Aとして、(メタ)アクリルアミドと後述のカチオン性モノマーの共重合体を使用することが可能である。この方法において、用いられる第3級アミン基を有するモノマーとしては、例えば、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-メチル、N-エチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジフェニルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミ

【0025】一方、この共重合法において、使用可能な第4級アンモニウム塩基を有するモノマーとしては、(メタ)アクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリルオキシエチルトリエチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリルオキシエチルジエチルベンジルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリルアミドプロピルトリエチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリルアミドプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジアリルジエチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリルオキシエチルトリメチルアンモニウムサルフェートなどが例示することができる。

【0026】また、この共重合させる方法では、本発明に支障のない範囲で、さらに、(メタ)アクリルアミド、あるいは上述のカチオン性モノマーと共重合可能なモノマーを使用してもよい。すなわち、本発明では、成分Aとして、(メタ)アクリルアミドとカチオン性モノマーと後述の共重合可能なモノマーの共重合体を使用する場合もある。この方法で使用される共重合可能なモノマーとしては、例えば、エチレン、ブタジエン、スチレン、α-メチルスチレン、イソブレン、プロピレン、酢酸ビニル、ビニルカルバゾール、ビニルピロリドン、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸エステル、N-メチロール化(メタ)アクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-スルホエチル(メタ)アクリレート、エチレンジ(メタ)アクリレート、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ムコン酸、クロトン酸、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、エチレンスルホネートのナトリウム塩、p-スチレンスルホネートのナトリウム塩、ビニルベンジルスルホニウム塩、ビニルベンジルホスホニウム塩などが挙げられる。これらのモノマーのうち、アクリル

(7)

特開平8-232193

11

臭化メチル、ヨウ化メチル、塩化ベンジル、臭化ベンジルなどが挙げられる。本発明では、成分Aとして用いられるPAMとして、カチオン性PAM及び両性PAMを、吸水性コントロール（吸水性付与）の点では、ノニオン性PAMより好ましく使用する。というのは、ノニオン性PAMでは、一部に存在するアミディニウム構造に由来するカチオン性が微弱であるため、吸水性付与効果が小さいからである。また、カチオン性PAM及び両性PAMにおいて、そのカチオン性モノマー単位の比率は、0.1モル%以上であることが望ましい。カチオン性モノマー単位の比率が0.1モル%未満の場合、吸水性コントロールの効果が若干弱くなる傾向がある。さらに、カチオン性PAMと両性PAMを比較すると、高い吸水性を得たい場合は、カチオン性PAMがより好ましい。成分Aとして用いられる各PAMは、対応するモノマーを、従来公知の方法、例えば、水溶液重合法、溶媒重合法、逆相乳化重合法、沈殿重合法、懸濁重合法などの方法で、重合、あるいは共重合させて得ることができる。

【0028】本発明では、成分Aとして、1種類のPAM単独で用いてもよいし、2種類以上のPAMを混合して用いてもよい。本発明の成分Aとして使用されるPAMにおいて、その重合平均分子量は、1万～400万の範囲にあることが適当である。PAMの平均分子量が1万より小さい場合、そのようなPAMは、十分な凝集形成を行えず、吸水性付与及び表面強度向上効果が不十分である。他方、PAMの平均分子量が400万より大きい場合、そのようなPAMは、粘性が高くなり、塗工上の問題を生じる恐れがあり、塗工品の剥離性にも満足の行かない結果となる。用いられるPAMの平均分子量については、一般的に、吸水性付与及び表面強度の点から考えれば、“平均分子量が高い”ことが好ましいが、塗工品の剥離性の点では、逆に、“平均分子量が低い”ことが好ましいと考えられる。そのため、PAMの平均分子量は、前述の範囲内で、要求される仕様に応じて、適宜、決定すればよい。吸水性、表面強度及び剥離性の3者について総合的に考えた場合、用いられるPAMの平均分子量は、5万～300万の範囲が好ましく、さらに望ましくは、10万～100万の範囲である。本発明の吸水性コントロール組成物で用いられる成分Bは、疎水性置換基を有するモノマーとアニオン性モノマー（カルボキシル基、もしくはスルホン酸基を有するモノマー）との共重合体のことである。

【0029】疎水性置換基としては、炭素数6個以上の置換基であればよく、特に限定されるものではない。塗工材料の泡立ちの問題、求められる吸水性の程度などに

12

モノマーとしては、例えば、スチレン系モノマー（例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、シアノスチレンなど）、オレフィン系モノマー（例えば、ヘキセン、オクテン、デセンなど）、（メタ）アクリル酸エステル、マレイン酸エステル、などが挙げられる。このようなモノマーについては、“高分子学会編「高分子データハンドブック-基礎編-」培風館（1986）”などに詳しく述べられている（スチレン系モノマーについては、P47の表5-1、オレフィン系モノマーについては、P2の表1-1、アクリル酸エステルについては、P105の表10-1、マレイン酸エステルについては、P152の表14-1などに例が挙げられている。）ので、これらの中から、疎水性置換基を有するモノマーを選んでよい。

【0030】アニオン性モノマー（カルボキシル基、もしくはスルホン酸基を有するモノマー）としては、例えば、アクリル酸系モノマー（例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、2-エチルアクリル酸、3-tert-ブチルアクリル酸など）、マレイン酸系モノマー（例えば、マレイン酸、メチルマレイン酸、フェニルマレイン酸、クロロマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ムコン酸など）、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-ブタンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-ヘキサンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-オクタンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-ドデカンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-フェニルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2,4,4-トリメチルペンタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-(4-クロロフェニル)プロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-n-テトラデカンスルホン酸、4-メタクリルアミドベンゼンスルホン酸ナトリウム、2-スルホエチルメタクリレート、p-ビニルベンゼンスルホン酸、スチレンスルホン酸、エチレンスルホン酸などが挙げられる。

【0031】この共重合体において、疎水性置換基を有するモノマーとアニオン性モノマーの比率は、90：10～40：60の範囲が望ましい。疎水性置換基を有するモノマー及びアニオン性モノマー、各々、少なくとも1種類以上用いられればよい。また、この共重合体では、本発明に支障のない範囲で、上述の疎水性置換基を有するモノマー及び/またはアニオン性モノマーと重合可能なアニオン性、もしくはノニオン性モノマーと少量共重合させてもよい。この共重合体の製造方法としては、例えば、水溶液重合法、溶媒重合法、逆相乳化重合法、沈殿重合法、懸濁重合法などの方法を挙げることができる。この共重

(8)

特開平8-232193

13

く、そのため好ましくない。また、酸価が 500より大きい場合、その共重合体はアニオン性が強すぎてよくない。

【0032】さらに、この共重合体は、0.1万～300万程度の重畳平均分子量であればよく、さらに望ましくは0.1万～10万の範囲が望ましい。分子量が0.1万より小さい場合、成分Cの共重合体が十分な被膜形成を行えず、表面強度及び吸水性コントロールの点で好ましくない。他方、分子量が300万より大きい場合、塗工液の高粘度などに由来する繰上りの問題を生じる恐れがある。

【0033】成分Bとして用いられる共重合体は、具体的に述べると、スチレン/アクリル酸共重合体、スチレン/(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン/(メタ)アクリル酸/(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン/マレイン酸共重合体、スチレン/マレイン酸半エステル共重合体、スチレン/マレイン酸エステル共重合体、スチレン/2-アクリルアミドプロパンスルホン酸共重合体、(メタ)アクリル酸/(メタ)アクリル酸エステル共重合体、 α -オレフィン/マレイン酸共重合体、オレフィン/アクリル酸共重合体などを挙げることができる。これらの中でも、スチレン/アクリル酸共重合体、スチレン/(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン/マレイン酸共重合体及び α -オレフィン/マレイン酸共重合体が、吸水性付与の点で、より好ましい。また、特に、親水性置換基と疎水性置換基のバランスが優れている点で、スチレン/アクリル酸共重合体及び α -オレフィン/マレイン酸共重合体が望ましく、両者を比較した場合は、スチレン/アクリル酸共重合体が最も望ましい。

【0034】本発明の吸水性コントロール組成物は、前述したように、成分AおよびBの2成分を主体として構成される。この組成物の各成分の比率(重畳比)は、製造される新聞印刷用紙に対して、求められる吸水性の程度、剥離性の程度、あるいはこの組成物の塗布量にも依存するため、必ずしも限定できるものではない。しかしながら、あえて限定すれば、成分Aと成分Bの比率(A:B)が、20:80～80:20の範囲にあればよく、経済性も考慮すると、さらに望ましくは、A:B=40:60～60:40の範囲がよい。本発明で用いられる吸水性コントロール組成物は、基本的に、成分A及びBの2者のみから構成されればよく、成分Bが剥離性に有利に働くためか、後述の塗布量領域では、それらだけでも良好な剥離性を得ることが可能である。しかし、さらに剥離性を向上させるため、言い換えれば、ネッパ対策のために、本発明に支障のない範囲(例えば、吸水性に影響

14

2995号公報記載の置換コハク酸および/または置換コハク酸誘導体を有効成分とする粘着防止剤などが挙げられる。粘着防止剤の添加率(成分Aと成分Bの固形分の合計に対する粘着防止剤の固形分の比率)は、10%以下(重量%)が適当である。添加率が10%より高い場合、塗工時の泡立ちの問題などを引き起こす恐れがある。

【0035】本発明の吸水性コントロール組成物は、基本的に、他のバインダー的な成分を併用する必要はないが、本発明に支障のない範囲(例えば、剥離性に対して差支えない範囲)で、そのような成分を少量含有させる場合もある。他のバインダー的な成分として、例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース類；スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/アクリロニトリル共重合体、スチレン/ブタジエン/アクリル酸エステル共重合体などのラテックス類；完全ケン化PVA、部分ケン化PVA、アミド変性PVA、カルボキシ変性PVA、スルホン変性PVAなどのPVA類；アニオン性PAMなどのPAM類；シリコン樹脂、石鹸樹脂、テルペン樹脂、ケトン樹脂、クマロン樹脂などの各種樹脂類などが挙げられる。特に、PVA類は、紙に塗布した時に、湿潤時の紙の粘着性を上げる傾向があるので、併用する際には、その併用量について十分な注意が必要である。また、本発明の吸水性コントロール組成物は、本発明に影響のない範囲で、防汚剤、消泡剤、紫外線防止剤、退色防止剤、蛍光増白剤、粘度安定化剤、防滑剤などの助剤や填料を含有してもよい。

【0036】本発明では、対象となる原紙は、必ずしも、新聞印刷用紙原紙に限定されるものではないが、新聞印刷用紙原紙の場合に、本発明の効果が顕著に認められるので、以下に言及する。本発明で用いる新聞印刷用紙原紙は、グランドバルブ(GP)、サーモメカニカルバルブ(TMP)、セミケミカルバルブなどのメカニカルバルブ(MP)、クラフトバルブ(KP)に代表されるケミカルバルブ(CP)及びこれらのバルブを含む故紙を製造して得られる脱墨バルブ(DIP)及び抄紙工程からの損紙を溶解して得られる回収バルブなどを、単独、あるいは任意の比率で混合したものである。本発明の効果が顕著なのは、坪量46g/㎡未満に抄造した原紙である。坪量46g/㎡以上の原紙の場合、その原紙は、表面強度を十分に持っていると考えられ、またオフセット印刷時における湿し水に起因する用紙の寸法変化、あるいは強度低下も無視できる程度であると考えられるので、必ずしも、薬品の外添により吸水性及び表面強度の両者を同時に改良する必要はない。一方、本発明で用いる原

(9)

特開平8-232193

15

ン、炭酸カルシウム、合成樹脂（塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、尿素ホルマリン樹脂、メラミン系樹脂、スチレン／ブタジエン系共重合体系樹脂など）などの製紙用填料；ポリアクリルアミド系高分子、ポリビニルアルコール系高分子、カチオン化澱粉、尿素／ホルマリン樹脂、メラミン／ホルマリン樹脂などの紙力増強剤；アクリルアミド／アミノメチルアクリルアミドの共重合物の塩、カチオン化澱粉、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキサイド、アクリルアミド／アクリル酸ナトリウム共重合物などのろ水性／歩留まり向上剤；硫酸アルミニウム（硫酸バンド）、紫外線防止剤、退色防止剤などの助剤などを含有してもよい。しかしながら、これらの薬剤の添加量は、本発明の吸水性コントロール組成物の吸水性コントロールを損なわない範囲で行う必要がある。この原紙の物性は、オフセット印刷機で印刷できるものである必要があり、通常の新聞印刷用紙程度の引張り強度、引裂き強度、伸びなどの物性を有するものであればよい。また、この新聞印刷用紙原紙は、内添サイズを施した原紙を用いてもよい。しかしながら、本発明では、前述したような内添に伴う問題を解決する意味もある

ので、どちらかと言えば、内添サイズを施していない原紙を用いた方が、本発明の効果をより発揮させることができる。すなわち、本発明の吸水性コントロール組成物の外添により、内添サイズを行わなくても、内添サイズと同程度、もしくはそれ以上の吸水性を付与させることが可能である。例えば、本発明の吸水性コントロール組成物は、後述の点滴吸水度法で、10秒未満の新聞印刷用紙でも、十分に適用可能である。

【0038】新聞印刷用紙のようなサイズ性の低い用紙の紙面の吸水性の評価方法として、2つの方法が知られている。1つの方法は、Japan TAPPI, No. 33に準拠した点滴吸水度法である。この方法は、紙面に水1μlを滴下し、水滴が紙面に吸収されるまでの時間を測定する方法である。もう1つの方法は、接触角を測定する方法（接触角法）である。本発明では、水5μlを滴下し、一定時間（5秒）経過後の水滴の接触角を測定する方法とした。吸水性が高い（耐吸水性である）ほど、点滴吸水度法では、吸収時間が長くなり、接触角法では、接触角が大きく、また長時間保持される。本発明の吸水性コントロール組成物を含有する塗工層を、新聞印刷用紙原紙に設けることにより、点滴吸水度法で、例えば、10秒から100秒にわたる広い範囲で吸水性を制御することが可能である。また接触角法で言うと、前述の方法で、例えば、接触角が75～95度の範囲で吸水性をコントロール

16

く、特に限定されるものではない。しかし、あえて限定すれば、点滴吸水度法で20秒～200秒の範囲が、接触角法で80～95度の範囲がより好ましい吸水性の程度である。

【0039】

【発明の実施の形態】本発明の吸水性の改良された印刷用紙（特に、新聞印刷用紙）は、印刷用紙原紙の片面、あるいは両面に、本発明の吸水性コントロール組成物を塗工機により外添することにより製造される。本発明の吸水性コントロール組成物の塗布量は、製造される印刷用紙に対して求められる吸水性の程度に応じて決定されるべきであり、特に限定されるものではないが、吸水性付与の観点からすれば、本発明の組成物は、その塗布量（言い換えれば、成分Aおよび成分Bの固形分量の合計）が0.05～2.0g/m²（片面あたり）の範囲で、有効にその効果を発揮する。塗布量が0.05g/m²未満では、本発明の組成物が十分なバリアー層を形成できないためか、吸水性を改良することができない。他方、塗布量を2.0g/m²より高くしても、例えば、著しく剥離性が悪化する（ネッパリ現象が生ずる。）などの問題が生じる。また、コスト的にも不経済である。新聞印刷用紙への適用を考えた場合、前述したように、吸水性付与、表面強度向上及び剥離性の3者をバランスよく改良することが必要であり、その3者を総合的に考慮すれば、本発明の吸水性コントロール組成物の塗布量（言い換えれば、成分Aおよび成分Bの固形分量の合計）は、0.1～0.6g/m²（片面あたり）の範囲が最も望ましい。

【0040】本発明の吸水性コントロール組成物は、従来型2ロールサイズプレス、バーコーター、エアナイフコーター、ゲートロールコーターブレードロッドメタリングコーターなどの塗工機を用いて、印刷用紙原紙に塗工すればよいが、本発明の吸水性コントロール組成物は、塗工機として、ゲートロールコーター、ブレードロッドメタリングコーターなどの被膜転写型のコーターを用いるのが好ましく、特に、ゲートロールコーターを用いる方式の時、その効果を大きく発揮する。すなわち、前述したように、従来用いられている表面サイズ剤は、ゲートロールコーター方式では、十分な吸水性付与効果が得られない欠点があったが、本発明の組成物は、この方式でも、前述の塗布量領域で、効率よく、吸水性を改良することが可能である。

【0041】また、本発明の吸水性コントロール組成物を主成分とする塗工液は、ゲートロールコーター適性にも優れている。例えば、酸化澱粉を単独でゲートロールコーターで塗工した場合、塗工品に、すじ状のパターン

(10)

17

ルコーターにより両面塗工を行うのが最も望ましい。当然のことながら、生産性の点から、コーターは、オンマシーンコーターが望ましいのは言うまでもない。すなわち、本発明の吸水性コントロール組成物は、新聞印刷用紙原紙に、塗布量 0.1～0.6g/m² の範囲（片面あたり）で、ゲートロールコーターにより両面塗工すればよい。新聞印刷用紙の場合、用紙の表面が均一でなく、外添（特に、ゲートロールコーター方式）により、比較的低塗布量領域で、用紙表面に吸水性のバリアー層を設けることが困難であるとされている。しかしながら、本発明の吸水性コントロール組成物は、比較的低塗布量で、吸水性付与効果が認められるという優れた特徴がある。本発明の吸水性コントロール組成物を含有する塗工層を、印刷用紙表面に設けても、摩擦係数の低下は認められない。例えば、一般に、アニオン性スチレン/酸モノマー共重合体は、サイズプレスにより紙に塗工した場合、その塗工紙の動/静摩擦係数を低下させることが知られている。しかし、本発明の吸水性コントロール組成物は、そのような傾向は認められず、特に、防滑剤を配合させる必要はない。新聞印刷用紙に適用した場合、製造される新聞印刷用紙の動摩擦係数は、0.45～0.70の範囲にあることが望ましい。

【0042】本発明の吸水性コントロール組成物は、フェルト面の方がワイヤー面と比較して、少ない塗布量で、吸水性を向上させることが可能である。本発明の吸水性コントロール組成物を使用した新聞印刷用紙は、吸水性を広い範囲でコントロールすることが可能なので、印刷時に使用される各種インクに幅広く対応することができる。例えば、油性インク中に湿し水を混入させたエマルジョンインクなどの特殊インク、水なし平版用のタック性の高いインクなどへの対応も考えられる。

【0043】前述したように、新聞印刷用紙の改良は、一般印刷用紙と比較して、困難である。そのため、一般印刷用紙用の技術を、新聞印刷用紙用の技術に直接転用するには無理がある。しかしながら、逆に、新聞印刷用紙用の技術を一般印刷用紙用の技術に転用するのは、比較的簡単である。それ故、本発明の吸水性コントロール組成物は、新聞印刷用紙に限らず、一般印刷用紙に適用することも可能であり、新聞印刷用紙の場合と、同様な効果（例えば、吸水性の改良、表面強度の改良など）を得ることができる。本発明の吸水性コントロール組成物を用いることにより、操業上の問題を生じやすい内添サイズを行うことなく、サイズ性の異なる多品種の銘柄の印刷用紙を容易に製造することが可能である。また、この印刷用紙は、表面強度も同時に改良されている。本発

特開平8-232193

18

りの塗布量領域で、ゲートロール塗工することにより、吸水性、表面強度及び剥離性の3者をバランスよく改良した高速オフセット印刷に適した新聞印刷用紙を得ることができる。その理由については、明確な理由は、未だ解明されていないが、以下のように推定される。

【0044】本発明の吸水性コントロール組成物は、原紙に塗工、次いで乾燥される際、吸水性をコントロールすることが可能な疎水性コンプレックス被膜を形成するたまたと考えられる。すなわち、成分A（カチオン性を有するPAM）及び成分B（疎水性基を有するアニオン性水溶性ポリマー）が、イオニックなコンプレックスを形成し、ついには疎水性置換基を外側に向けて配向した被膜を作り、紙表面に疎水性バリアー層が得られるものと考えられる。吸水性の向上の点だけから言えば、成分Bだけでも、吸水性を向上させることができると考えられるが、成分Aが、紙表面上で、成分Bを、イオニックあるいは化学的面などから効果的に保持しており、被膜形成（言い換えれば、吸水性向上）に非常に有利に働いていると思われる。また、成分Aは、成分Bの保持作用の他に、表面強度の向上にも大きく寄与していると考えられる。

【0045】

【実施例】以下、本発明を、合成例、実施例及び比較例に従って、詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、説明中、部及びパーセントは、それぞれ重量部及び重量パーセントを示す。

〈各種PAMの合成〉

【0046】〔合成例1〕 PAM-1の合成
 還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、N,N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート（7.8g）、40%アクリルアミド水溶液（168.6g）及びイオン交換水（300g）を仕込み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液（10g）及び亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液（2g）を加え、85℃で1時間反応させた後、冷却して、ポリマー（PAM-1）を得た。このポリマーの重畳平均分子量は、74万であった。

【0047】〔合成例2〕 PAM-2の合成
 還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド（7.8g）、40%アクリルアミド水溶液（168.6g）及びイオン交換水（300g）を仕込み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液（10g）及び亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液（2g）を加え、85℃で1時間反応させた後、冷却して、ポリマー（PAM-2）を得た。このポリマーの重畳平均分子量は、66万であった。

(11)

特開平8-232193

19

その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(10g)及び亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(2g)を加え、85℃で1時間反応させた後、冷却して、ポリマー(PAM-3)を得た。このポリマーの重量平均分子量は、74万であった。

【0049】[合成例4] PAM-4の合成
 還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、60%メタクロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド(22.5g)、40%アクリルアミド水溶液(168.6g)及びイオン交換水(300g)を仕込み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(10g)及び亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(2g)を加え、85℃で1時間反応させた後、冷却して、ポリマー(PAM-4)を得た。このポリマーの重量平均分子量は、82万であった。

【0050】[合成例5] PAM-5の合成
 還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、60%アクリルアミドプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライド(23.6g)、40%アクリルアミド水溶液(168.6g)及びイオン交換水(300g)を仕込み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(10g)及び亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(2g)を加え、85℃で1時間反応させた後、冷却して、ポリマー(PAM-5)を得た。このポリマーの重量平均分子量は、62万であった。

【0051】[合成例6] PAM-6の合成
 還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、60%アクリルアミドプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライド(23.6g)、40%アクリルアミド水溶液(168.6g)及びイオン交換水(300g)を仕込み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(5g)及び亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(2g)を加え、85℃で1時間反応させた後、冷却して、ポリマー(PAM-6)を得た。このポリマーの重量平均分子量は、5万であった。

【0052】[合成例7] PAM-7の合成
 還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、80%メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド(5.2g)、40%アクリルアミド水溶液(174.0g)及びイオン交換水(300g)を仕込み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(10g)及び亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(2g)を加え、85℃で1時間反応させた後、冷却して、ポリマー(PAM-7)を得た。このポリマーの重量平均分子量は、104万であった。

20

熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(10g)及び亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(2g)を加え、85℃で1時間反応させた後、冷却して、ポリマー(PAM-8)を得た。このポリマーの重量平均分子量は、148万であった。

【0054】[合成例9] PAM-9の合成
 還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、60%アクリルアミドプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライド(9.4g)、40%アクリルアミド水溶液(174.0g)及びイオン交換水(300g)を仕込み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(10g)及び亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(2g)を加え、85℃で1時間反応させた後、冷却して、ポリマー(PAM-9)を得た。このポリマーの重量平均分子量は、105万であった。

【0055】[合成例10] PAM-10の合成
 還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、80%メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド(5.2g)、イタコン酸(2.6g)、40%アクリルアミド水溶液(170.4g)及びイオン交換水(300g)を仕込み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(10g)及び亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(2g)を加え、85℃で1時間反応させた後、冷却して、ポリマー(PAM-10)を得た。このポリマーの重量平均分子量は、60万であった。

【0056】[合成例11] PAM-11の合成
 還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、60%メタクロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド(9.0g)、イタコン酸(2.6g)、40%アクリルアミド水溶液(170.4g)及びイオン交換水(300g)を仕込み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(10g)及び亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(2g)を加え、85℃で1時間反応させた後、冷却して、ポリマー(PAM-11)を得た。このポリマーの重量平均分子量は、52万であった。

【0057】[合成例12] PAM-12の合成
 還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、60%アクリルアミドプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライド(9.4g)、イタコン酸(2.6g)、40%アクリルアミド水溶液(170.4g)及びイオン交換水(300g)を仕込み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(10g)及び亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(2g)を加え、85℃で1時間反応させた後、冷却して、ポリマー(PAM-12)を得た。このポリマーの重量平均分子量は、56万であった。

(12)

特開平8-232193

21

み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(10g)及び亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(2g)を加え、85℃で1時間反応させた後、冷却して、ポリマー(PAM-13)を得た。このポリマーの重量平均分子量は、68万であった。

【0059】[合成例14] PAM-14の合成
 還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、60%アクリルアミドプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライド(9.4g)、80%アクリル酸(1.8g)、40%アクリルアミド水溶液(170.4g)及びイオン交換水(300g)を仕込み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(10g)及び亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(2g)を加え、85℃で1時間反応させた後、冷却して、ポリマー(PAM-14)を得た。このポリマーの重量平均分子量は、86万であった。

【0060】[合成例15] PAM-15の合成
 還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、40%アクリルアミド水溶液(177.8g)及びイオン交換水(300g)を仕込み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(10g)及び亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(5g)を加えた。反応混合物を、85℃で1時間反応させた後、60℃まで冷却し、さらに、1%水酸化ナトリウム水溶液(7.0g)、3%ホルムアルデヒド(1.6g)及び50%ジメチルアミン(2.0g)を加えて反応を行い、ポリマー(PAM-15)を得た。このポリマーの重量平均分子量は、90万であった。

【0061】[合成例16] PAM-16の合成
 還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、40%アクリルアミド水溶液(177.8g)及びイオン交換水(300g)を仕込み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(10g)及び亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(5g)を加えた。反応混合物を、85℃で1時間反応させた後、60℃まで冷却し、さらに、1%水酸化ナトリウム水溶液(7.0g)、3%ホルムアルデヒド(3.2g)及び50%ジメチルアミン(4.0g)を加えて反応を行い、ポリマー(PAM-16)を得た。このポリマーの重量平均分子量は、96万であった。

【0062】[合成例17] PAM-17の合成
 還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、N,N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート(7.8g)、40%アクリルアミド水溶液(168.6g)及びイオン交換水(300g)を仕込み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(7g)及び亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(2g)を加え、85℃で30分間反応させた後、冷却して、ポリマー(PAM-17)を得た。このポ

22

み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(15g)及び亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(5g)を加え、85℃で3時間反応させた後、冷却して、ポリマー(PAM-18)を得た。このポリマーの重量平均分子量は、300万であった。

【0064】[合成例19] PAM-19の合成
 還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、80%メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド(5.2g)、40%アクリルアミド水溶液(174.0g)及びイオン交換水(300g)を仕込み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(5g)及び亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(2g)を加え、85℃で30分間反応させた後、冷却して、ポリマー(PAM-19)を得た。このポリマーの重量平均分子量は、20万であった。

【0065】[合成例20] PAM-20の合成
 還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、80%メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド(5.2g)、イタコン酸(2.6g)、40%アクリルアミド水溶液(170.4g)及びイオン交換水(29.0g)を仕込み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(15g)及び亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(5g)を加え、85℃で2時間反応させた後、冷却して、ポリマー(PAM-20)を得た。このポリマーの重量平均分子量は、180万であった。

【0066】[合成例21] PAM-21の合成
 還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、60%メタクロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド(22.5g)、80%アクリル酸(4.5g)、40%アクリルアミド水溶液(160.0g)及びイオン交換水(300g)を仕込み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(5g)及び亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(2g)を加え、85℃で30分間反応させた後、冷却して、ポリマー(PAM-21)を得た。このポリマーの重量平均分子量は、18万であった。

【0067】[合成例22] PAM-22の合成
 還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、40%アクリルアミド水溶液(177.8g)及び水(300g)を仕込み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(10g)及び亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(2g)を加え、85℃で1時間反応させた後、冷却して、ポリマー(PAM-22)を得た。このポリマーの重量平均分子量は、85万であった。

【0068】[合成例23] PAM-23の合成
 還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、40%アクリルア

(13)

特開平8-232193

23

(PAM-23)を得た。このポリマーの重畳平均分子量は、79万であった。

【0069】〔合成例24〕 PAM-24の合成
還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、80%アクリル酸水溶液(5.2g)、40%アクリルアミド水溶液(174.0g)及び水(300g)を仕込み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(10g)及び亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(2g)を加え、85℃で1時間反応させた後、冷却して、ポリマー(PAM-24)を得た。このポリマーの重畳平均分子量は、90万であった。

【0070】〔合成例25〕 PAM-25の合成 *

B-1: スチレン・マレイン酸共重合体

B-2: スチレン・マレイン酸共重合体

B-3: スチレン・アクリル酸共重合体

B-4: スチレン・アクリル酸共重合体

B-5: スチレン・アクリル酸共重合体

B-6: α-オレフィン・マレイン酸共重合体

重畳平均分子量 = 1700

重畳平均分子量 = 13000

重畳平均分子量 = 39000

(酸化値 = 230)

重畳平均分子量 = 19600

(酸化値 = 230)

重畳平均分子量 = 39000

(酸化値 = 150)

重畳平均分子量 = 25000

【0072】〔塗布液の調製〕本発明に該当する各種PAMの水溶液(成分A)と疎水性置換基を有するアニオン性共重合体の水溶液(成分B)を、所定の比率で加えることにより、簡単に本発明の吸水度コントロール組成物の塗布液を調製することができる。混合した時に、不溶性の沈殿物を生じる塗布液は、本発明では好ましくない。

【0073】〔新聞印刷用紙原紙の製造〕DIP(脱墨パルプ)35部、TMP(サーモメカニカルパルプ)30部、GP(グランドパルプ)20部、KP(クラフトパルプ)15部の割合で混合離解し、フリーネスを200に調製した混合パルプをベルベフォーマー型抄紙機にて、抄紙速度900m/minで抄紙し、未サイズ、ノーカレンダーの新聞印刷用紙原紙を得た。この原紙は、坪量43g/m²、密度0.65、白度51%、平滑度50sec、静摩擦係数0.45、動摩擦係数0.56であり、一般の新聞印刷用紙と吸水性以外の紙質(例えば、強度など)は、同等の原紙であった。また、この原紙は、内添サイズ剤を含まず、吸水性の程度は、点滴吸水度法で、5秒であった。

【0074】〔新聞印刷用紙の製造〕

【実施例1~138】各種PAM(PAM-1~PAM-23)の水溶液に、疎水性置換基を有するアニオン性共重合体(B-1~B-6)の水溶液を配合比1:1(固形分重畳比)で加え、所定濃度の塗布液を調製した。得

24

* 還流冷却管を備えた四ツ口フラスコに、40%アクリルアミド水溶液(174.0g)及び水(300g)を仕込み、窒素雰囲気下60℃まで加熱後、その反応液に、過硫酸アンモニウム1%水溶液(10g)及び亜硫酸水素ナトリウム1%水溶液(2g)を加えた。85℃で1時間反応させた後、3%水酸化カリウム水溶液で加水分解を行い、ポリマー(PAM-25)を得た。このポリマーの重畳平均分子量は、55万であった。

【0071】〔疎水性置換基を有するアニオン性共重合体について〕成分Bについては、以下の6種類のポリマーを用いた。

【比較例1~18】アニオン性PAM(PAM-24~PAM-25)の水溶液に、疎水性置換基を有するアニオン性共重合体(B-1~B-6)の水溶液を配合比1:1(固形分重畳比)で加え、所定濃度の塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙に、メイヤーバーを用いて、塗布量が0.8~2.0g/m²の範囲で、塗布した。塗布後、カレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。また、疎水性置換基を有するアニオン性共重合体(B-1~B-6)の水溶液単独で、所定濃度の塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙に、メイヤーバーを用いて、塗布量が0.8~2.0g/m²の範囲で、塗布した。塗布後、カレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

【0076】

【比較例19~43】各種PAM(PAM-1~PAM-23)の水溶液単独で、所定濃度の塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙に、メイヤーバーを用いて、塗布量が0.8~2.0g/m²の範囲で、塗布した。塗布後、カレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。実施例1~138及び比較例1~43の新聞印刷用紙について、フェルト面の点滴吸水度を測定した。その結果を表1~表7にまとめる。

点滴吸水度の測定: Japan TAPPI No.33(吸収性の紙の吸水速度試験方法)に従って、滴下水量1μlで測定し

(14)

特開平8-232193

25

26

例示No.	PAMの種類 (成分A)	アニオン性材料の種類 (成分B)	点滴吸水度 (秒)
実施例1	PAM-1	B-1	57
実施例2	PAM-2	B-1	27
実施例3	PAM-3	B-1	28
実施例4	PAM-4	B-1	46
実施例5	PAM-5	B-1	25
実施例6	PAM-6	B-1	21
実施例7	PAM-7	B-1	82
実施例8	PAM-8	B-1	>300
実施例9	PAM-9	B-1	>300
実施例10	PAM-10	B-1	27
実施例11	PAM-11	B-1	23
実施例12	PAM-12	B-1	35
実施例13	PAM-13	B-1	28
実施例14	PAM-14	B-1	39
実施例15	PAM-15	B-1	161
実施例16	PAM-16	B-1	>300
実施例17	PAM-17	B-1	37
実施例18	PAM-18	B-1	39
実施例19	PAM-19	B-1	71
実施例20	PAM-20	B-1	32
実施例21	PAM-21	B-1	21
実施例22	PAM-22	B-1	22
実施例23	PAM-23	B-1	20
比較例1	PAM-24	B-1	7
比較例2	PAM-25	B-1	7
比較例3	なし	B-1	9

【0078】

【表2】

(15)

特開平8-232193

27

28

例示No.	PAMの種類 (成分A)	アニオン性材料の種類 (成分B)	点滴吸水度 (秒)
実施例24	PAM-1	B-2	67
実施例25	PAM-2	B-2	26
実施例26	PAM-3	B-2	29
実施例27	PAM-4	B-2	44
実施例28	PAM-5	B-2	28
実施例29	PAM-6	B-2	22
実施例30	PAM-7	B-2	102
実施例31	PAM-8	B-2	>300
実施例32	PAM-9	B-2	>300
実施例33	PAM-10	B-2	25
実施例34	PAM-11	B-2	25
実施例35	PAM-12	B-2	39
実施例36	PAM-13	B-2	28
実施例37	PAM-14	B-2	47
実施例38	PAM-15	B-2	159
実施例39	PAM-16	B-2	>300
実施例40	PAM-17	B-2	48
実施例41	PAM-18	B-2	86
実施例42	PAM-19	B-2	68
実施例43	PAM-20	B-2	38
実施例44	PAM-21	B-2	22
実施例45	PAM-22	B-2	29
実施例46	PAM-23	B-2	20
比較例4	PAM-24	B-2	6
比較例5	PAM-25	B-2	7
比較例6	なし	B-2	10

【0079】

【表3】

(15)

特開平8-232193

29

30

例示No.	PAMの種類 (成分A)	アニオン性材料の種類 (成分B)	点滴吸水度 (秒)
実施例47	PAM-1	B-3	>300
実施例48	PAM-2	B-3	84
実施例49	PAM-3	B-3	>300
実施例50	PAM-4	B-3	>300
実施例51	PAM-5	B-3	132
実施例52	PAM-6	B-3	114
実施例53	PAM-7	B-3	>300
実施例54	PAM-8	B-3	>300
実施例55	PAM-9	B-3	>300
実施例56	PAM-10	B-3	82
実施例57	PAM-11	B-3	93
実施例58	PAM-12	B-3	>300
実施例59	PAM-13	B-3	>300
実施例60	PAM-14	B-3	>300
実施例61	PAM-15	B-3	>300
実施例62	PAM-16	B-3	>300
実施例63	PAM-17	B-3	286
実施例64	PAM-18	B-3	70
実施例65	PAM-19	B-3	>300
実施例66	PAM-20	B-3	96
実施例67	PAM-21	B-3	>300
実施例68	PAM-22	B-3	>300
実施例69	PAM-23	B-3	184
比較例7	PAM-24	B-3	7
比較例8	PAM-25	B-3	8
比較例9	なし	B-3	10

【0080】

【表4】

(17)

特開平8-232193

31

32

例示No.	PAMの種類 (成分A)	アニオン性材料の種類 (成分B)	点滴吸水度 (秒)
実施例70	PAM-1	B-4	>800
実施例71	PAM-2	B-4	117
実施例72	PAM-3	B-4	93
実施例73	PAM-4	B-4	>800
実施例74	PAM-5	B-4	284
実施例75	PAM-6	B-4	153
実施例76	PAM-7	B-4	>800
実施例77	PAM-8	B-4	>300
実施例78	PAM-9	B-4	>300
実施例79	PAM-10	B-4	104
実施例80	PAM-11	B-4	73
実施例81	PAM-12	B-4	>800
実施例82	PAM-13	B-4	>300
実施例83	PAM-14	B-4	>800
実施例84	PAM-15	B-4	>300
実施例85	PAM-16	B-4	>300
実施例86	PAM-17	B-4	290
実施例87	PAM-18	B-4	77
実施例88	PAM-19	B-4	>300
実施例89	PAM-20	B-4	163
実施例90	PAM-21	B-4	>800
実施例91	PAM-22	B-4	230
実施例92	PAM-23	B-4	189
比較例10	PAM-24	B-4	6
比較例11	PAM-25	B-4	8
比較例12	なし	B-4	10

【0081】

【表5】

(18)

特開平8-232193

33

34

例示No.	PAMの種類 (成分A)	アニオン性材料の種類 (成分B)	点滅速度 (秒)
実施例93	PAM-1	B-5	>300
実施例94	PAM-2	B-5	128
実施例95	PAM-3	B-5	>300
実施例96	PAM-4	B-5	>300
実施例97	PAM-5	B-5	268
実施例98	PAM-6	B-5	34
実施例99	PAM-7	B-5	>300
実施例100	PAM-8	B-5	>300
実施例101	PAM-9	B-5	>300
実施例102	PAM-10	B-5	134
実施例103	PAM-11	B-5	202
実施例104	PAM-12	B-5	>300
実施例105	PAM-13	B-5	>300
実施例106	PAM-14	B-5	>300
実施例107	PAM-15	B-5	>300
実施例108	PAM-16	B-5	>300
実施例109	PAM-17	B-5	>300
実施例110	PAM-18	B-5	119
実施例111	PAM-19	B-5	>300
実施例112	PAM-20	B-5	122
実施例113	PAM-21	B-5	>300
実施例114	PAM-22	B-5	202
実施例115	PAM-23	B-5	125
比較例13	PAM-24	B-5	7
比較例14	PAM-25	B-5	7
比較例15	なし	B-5	10

[0082]

【表6】

(19)

特開平8-232193

35

36

例示No.	PAMの種類 (成分A)	アニオン性材料の種類 (成分B)	高濃吸水度 (秒)
実施例116	PAM-1	B-6	47
実施例117	PAM-2	B-6	125
実施例118	PAM-3	B-6	29
実施例119	PAM-4	B-6	113
実施例120	PAM-5	B-6	210
実施例121	PAM-6	B-6	50
実施例122	PAM-7	B-6	20
実施例123	PAM-8	B-6	42
実施例124	PAM-9	B-6	>300
実施例125	PAM-10	B-6	33
実施例126	PAM-11	B-6	82
実施例127	PAM-12	B-6	123
実施例128	PAM-13	B-6	69
実施例129	PAM-14	B-6	114
実施例130	PAM-15	B-6	72
実施例131	PAM-16	B-6	217
実施例132	PAM-17	B-6	48
実施例133	PAM-18	B-6	122
実施例134	PAM-19	B-6	23
実施例135	PAM-20	B-6	37
実施例136	PAM-21	B-6	66
実施例137	PAM-22	B-6	20
実施例138	PAM-23	B-6	20
比較例16	PAM-24	B-6	7
比較例17	PAM-25	B-6	8
比較例18	なし	B-6	10

[0083]

【表7】

(20)

特開平8-232193

37

38

例示No.	PAMの種類 (成分A)	アニオン性材料の種類 (成分B)	点滴吸水度 (秒)
比較例19	PAM-1	なし	8
比較例20	PAM-2	なし	8
比較例21	PAM-3	なし	8
比較例22	PAM-4	なし	7
比較例23	PAM-5	なし	6
比較例24	PAM-6	なし	6
比較例25	PAM-7	なし	6
比較例26	PAM-8	なし	7
比較例27	PAM-9	なし	5
比較例28	PAM-10	なし	8
比較例29	PAM-11	なし	7
比較例30	PAM-12	なし	7
比較例31	PAM-13	なし	7
比較例32	PAM-14	なし	7
比較例33	PAM-15	なし	6
比較例34	PAM-16	なし	7
比較例35	PAM-17	なし	6
比較例36	PAM-18	なし	6
比較例37	PAM-19	なし	7
比較例38	PAM-20	なし	8
比較例39	PAM-21	なし	5
比較例40	PAM-22	なし	6
比較例41	PAM-23	なし	7
比較例42	PAM-24	なし	5
比較例43	PAM-25	なし	5

【0084】表1～表7を見てわかるように、次に示す組み合わせが、30秒以上の点滴吸水度、すなわち、高い吸水性を示した。

1) アクリルアミド・N,N-ジメチルアクリレート共重合体型のPAM/スチレン・アクリル酸共重合体（例えば、PAM-1/B-3）

2) アクリルアミド・メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド共重合体型のPAM/スチレン・アクリル酸共重合体（例えば、PAM-3/B-3、PAM-7/B-3）

3) アクリルアミド・メタクロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド共重合体型のPAM/スチレン・アクリル酸共重合体（例えば、PAM-4/B-3、PAM-8/B-3）

4) アクリルアミド・メタクロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド共重合体型のPAM/スチレン・マレイン酸共重合体（例えば、PAM-8/B-1）

5) アクリルアミド・アクリルアミドプロピルジメチルベ

チレン・アクリル酸共重合体（例えば、PAM-9/B-3）

7) アクリルアミド・アクリルアミドプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライド共重合体型のPAM/ α -オレフィン・マレイン酸共重合体（例えば、PAM-9/B-6）

8) アクリルアミド・イタコン酸・アクリルアミドプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライド共重合体型のPAM/スチレン・アクリル酸共重合体（例えば、PAM-12/B-3）

9) アクリルアミド・イタコン酸・メタクロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド共重合体型のPAM/スチレン・アクリル酸共重合体（例えば、PAM-13/B-3）

10) アクリルアミド・アクリル酸・アクリルアミドプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライド共重合体型のPAM/スチレン・アクリル酸共重合体（例えば、PAM-14/B-3）

11) PAMのマンニッヒ反応による変性物/スチレン・

(21)

特開平8-232193

39

40

3)

【0085】

【比較例44】両性PAM（商品名：ポリストロン 696／荒川化学工業（株）製）の水溶液とアニオン性PAM（商品名：ポリストロン 117／荒川化学工業（株）製）の水溶液を配合比1：1（固形分重量比）で加え、所定濃度の塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙に、メイヤーバーを用いて、塗布した。その後、カレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。塗布量：0.88g/m² 点滴吸水度：6秒

【0086】

【実施例139～153】高い吸水度が得られるPAM／疎水性置換基を有するアニオン性共重合体の組み合わせについて、5種類の配合比（PAM：アニオン性共重合体＝80：20、60：40、50：50、40：60、30：80（固形分重量比））で、所定濃度の塗布液を調製した。得られた各塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙に、メイヤーバーを用いて、塗布量が0.8～2.0g/m²の範囲で、塗布した。塗布後、カレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

【0087】

【比較例44～58】高い吸水度が得られるPAM／疎水性置換基を有するアニオン性共重合体の組み合わせについて、2種類の配合比（PAM：アニオン性共重合体＊

＊＝100：0、0：100）、すなわち、PAM単独、あるいはアニオン性共重合体単独で、所定濃度の塗布液を調製した。得られた各塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙に、メイヤーバーを用いて、塗布量が0.8～2.0g/m²の範囲で、塗布した。塗布後、カレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。得られた新聞印刷用紙について、接触角による吸水時間の評価及び滴下5秒後の接触角の測定を行った。

接触角による吸水時間の評価：新聞印刷用紙に、5μlの水滴を滴下し、滴下してから、この水滴の接触角が20度以下になる時間を測定した。（単位：秒）

なお、吸水時間の評価において、「>180は、吸水時間が180秒以上である」ことを示す。

滴下5秒後の接触角の測定：新聞印刷用紙に、5μlの水滴を滴下し、滴下してから5秒後の接触角を測定した。（単位：度）

なお、接触角は、Dynamic Absorption Tester 110GDAT（Fibro 社製）を用いて、測定を行った。実施例139～153及び比較例44～58の新聞印刷用紙について、接触角による吸水時間の評価の結果を、表8～表9にまとめる。

【0088】

【表8】

接触角による吸水時間の測定結果

例示No.	成分A／Bの組み合わせ	成分Aと成分Bの配合比率				
		30:20	60:40	50:50	40:60	20:80
実施例139	PAM-1/B-3	164	157	147	124	104
実施例140	PAM-3/B-3	54	151	163	141	89
実施例141	PAM-7/B-3	120	>180	174	>180	91
実施例142	PAM-4/B-3	48	>180	161	138	98
実施例143	PAM-8/B-1	79	69	54	35	34
実施例144	PAM-8/B-3	126	179	>180	>180	137
実施例145	PAM-9/B-1	112	100	109	34	48
実施例146	PAM-9/B-3	26	>180	>180	>180	143
実施例147	PAM-9/B-6	101	174	>180	>180	157
実施例148	PAM-12/B-3	173	172	164	180	158
実施例149	PAM-13/B-3	171	>180	162	159	121
実施例150	PAM-14/B-3	115	127	>180	157	152
実施例151	PAM-15/B-1	77	82	90	30	41
実施例152	PAM-15/B-3	98	145	179	110	90
実施例153	PAM-22/B-3	86	78	95	73	55

(単位：秒)

【0089】

【表9】

(22)

特開平8-232193

41

42

接触角による吸水時間の測定結果			
例示No.	成分A/Bの 組み合わせ	成分Aと成分Bの配合比率	
		100:0	0:100
比較例44	PAM-1/B-3	16	13
比較例45	PAM-3/B-3	17	12
比較例46	PAM-7/B-3	12	13
比較例47	PAM-4/B-3	16	13
比較例48	PAM-8/B-1	15	15
比較例49	PAM-8/B-3	15	13
比較例50	PAM-9/B-1	11	15
比較例51	PAM-9/B-3	11	13
比較例52	PAM-9/B-6	11	17
比較例53	PAM-12/B-3	13	13
比較例54	PAM-13/B-3	15	13
比較例55	PAM-14/B-3	12	13
比較例56	PAM-15/B-1	15	15
比較例57	PAM-15/B-3	15	13
比較例58	PAM-22/B-3	12	13

(単位:秒)

【0090】表8及び表9より、本発明の成分A及び成分Bは、単独では、吸水性を発現させるものではなく、20の接触角の測定結果を、表10～表11にまとめる。両者を組み合わせることにより、はじめて、吸水性付与効果が得られることがわかる。また、実施例139～153*及び比較例44～58の新聞印刷用紙について、滴下5秒後

【0091】

【表10】

滴下5秒後の接触角の測定結果						
例示No.	成分A/Bの 組み合わせ	成分Aと成分Bの配合比率				
		80:20	60:40	50:50	40:60	20:80
実施例139	PAM-1/B-3	85.6	84.9	88.7	87.4	87.8
実施例140	PAM-3/B-3	81.7	87.5	89.6	90.5	88.6
実施例141	PAM-7/B-3	88.2	89.2	90.5	92.6	86.1
実施例142	PAM-4/B-3	83.8	88.9	89.6	87.5	85.3
実施例143	PAM-8/B-1	79.3	82.0	91.7	86.1	79.5
実施例144	PAM-8/B-3	86.8	91.2	91.2	87.5	87.0
実施例145	PAM-9/B-1	83.5	86.1	85.1	86.2	80.7
実施例146	PAM-9/B-3	85.8	91.6	91.3	88.6	88.7
実施例147	PAM-9/B-6	88.9	87.1	89.0	89.1	87.7
実施例148	PAM-12/B-3	83.6	90.3	91.8	84.4	85.1
実施例149	PAM-13/B-3	85.7	92.3	92.2	89.2	84.8
実施例150	PAM-14/B-3	84.9	90.3	91.9	87.7	84.2
実施例151	PAM-15/B-1	86.4	86.5	87.4	80.8	79.9
実施例152	PAM-15/B-3	87.0	90.8	91.1	87.0	86.2
実施例153	PAM-22/B-3	84.2	84.8	87.7	83.9	80.8

(単位:度)

【0092】

40 【表11】

(23)

特開平8-232193

43

44

滴下5秒後の接触角の測定結果

例示No.	成分A/Bの 組み合わせ	成分Aと成分Bの配合比率	
		100:0	0:100
比較例44	PAM-1/B-3	65.0	70.5
比較例45	PAM-3/B-3	54.4	70.5
比較例46	PAM-7/B-3	56.9	70.5
比較例47	PAM-4/B-3	62.3	70.5
比較例48	PAM-8/B-1	55.4	67.7
比較例49	PAM-8/B-3	55.4	70.5
比較例50	PAM-9/B-1	53.9	67.7
比較例51	PAM-9/B-3	53.9	70.5
比較例52	PAM-9/B-6	53.9	69.8
比較例53	PAM-12/B-3	56.5	70.5
比較例54	PAM-13/B-3	61.7	70.5
比較例55	PAM-14/B-3	61.9	70.5
比較例56	PAM-15/B-1	51.6	67.7
比較例57	PAM-15/B-3	51.6	70.5
比較例58	PAM-22/B-3	52.2	70.5

(単位:度)

【0093】表10及び表11より、比較例の新聞印刷用紙では、滴下5秒後の接触角は小さくなっており、水滴の 20 変形が起こっていることが推察される。それ故、接触角の

面からも、実施例の新聞印刷用紙が吸水性に優れていることがわかる。さらに、実施例 139～153の新聞印刷用

*紙について、点滴吸水量の測定結果を、表12にまとめ

【0094】

【表12】

点滴吸水量の測定結果

例示No.	成分A/Bの 組み合わせ	成分Aと成分Bの配合比率				
		80:20	60:40	50:50	40:60	20:80
実施例139	PAM-1/B-3	154	>300	>300	250	>300
実施例140	PAM-3/B-3	24	78	30	>300	166
実施例141	PAM-7/B-3	38	>300	>300	>300	196
実施例142	PAM-4/B-3	35	>300	>300	>300	>300
実施例143	PAM-8/B-1	46	>300	>300	22	27
実施例144	PAM-8/B-3	146	>300	>300	>300	>300
実施例145	PAM-9/B-1	105	>300	>300	58	31
実施例146	PAM-9/B-3	54	>300	>300	>300	>300
実施例147	PAM-9/B-6	67	>300	>300	>300	>300
実施例148	PAM-12/B-3	>300	>300	>300	>300	155
実施例149	PAM-13/B-3	129	>300	>300	>300	>300
実施例150	PAM-14/B-3	59	>300	>300	204	181
実施例151	PAM-15/B-1	39	98	147	105	102
実施例152	PAM-15/B-3	101	>300	>300	>300	>300
実施例153	PAM-22/B-3	41	92	133	131	63

(単位:秒)

【0095】表8、表10及び表12より、接触角度法(接触角による吸水時間、あるいは滴下5秒後の接触角)と点滴吸水量法の結果の間には、ある程度の相関関係が認められ、したがって、吸水性の評価は、どちらかの方法で行えばよい。

製))の水溶液を配合比1:1(固形分重量比)で加え、所定濃度の塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙に、メイヤーバーを用いて、塗布量が0.8～2.0g/m²の範囲で、塗布した。その後、カレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。比較例59～81の

(24)

特開平8-232193

45

46

例示No.	PAMの種類	アニオン性材料の種類	接触角(度)
比較例39	PAM-1	PAM-24	61.3
比較例40	PAM-1	G-3000	60.9
比較例41	PAM-1	ポリストロン117	62.0
比較例42	PAM-3	PAM-24	50.9
比較例43	PAM-3	G-3000	49.6
比較例44	PAM-3	ポリストロン117	51.5
比較例45	PAM-4	PAM-24	54.0
比較例46	PAM-4	G-3000	53.5
比較例47	PAM-4	ポリストロン117	54.0
比較例48	PAM-7	PAM-24	50.5
比較例49	PAM-7	PAM-25	50.9
比較例50	PAM-7	G-3000	48.0
比較例51	PAM-8	PAM-24	52.3
比較例52	PAM-8	G-3000	48.0
比較例53	PAM-9	PAM-24	53.5
比較例54	PAM-9	G-3000	45.5
比較例55	PAM-12	PAM-24	54.0
比較例56	PAM-12	G-3000	49.2
比較例57	PAM-12	ポリストロン117	51.5
比較例58	PAM-13	PAM-24	53.8
比較例59	PAM-13	G-3000	50.4
比較例60	PAM-13	PAM-34	53.6
比較例61	PAM-14	G-3000	49.5

【0098】本発明のカチオン性を有するPAMとアニオン性PAMの組み合わせでは、滴下5秒後の接触角は、60度以下であり、単純に、カチオン性ポリマーとアニオン性ポリマーを混合しても、吸水性付与効果は、得ることができない。表11と表13を比較すると、本発明のカチオン性を有するPAMと本発明以外のアニオン性PAMの併用は、本発明のカチオン性を有するPAM単独使用の場合より、吸水性付与効果が低いことがわかる。

【0099】

【実施例154～167】カチオン性を有するPAMの水溶液に、疎水性置換基を有するアニオン性共重合体の水溶液を、所定の配合比（固形分重量比）で加え、所定濃度の塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、ゲートロールコーターを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

【0100】

【比較例82～83】カチオン性を有するPAMの水溶液（PAM-1、あるいはPAM-13）を、所定濃度に調製し、塗布液とした。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、ゲートロールコーターを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行

【0101】塗布量の測定：ケルダール法により含有窒素量を求め、換算した。

点滴吸水度の測定：前述の方法に従った。

接触角の測定：前述の方法に従った。

（滴下水量5μlで滴下5秒後の接触角を測定した。）

ネッパリ強度の測定：新聞印刷用紙を4×6cmに2枚切り取り、塗工面を温度25℃の水に5秒間浸せき後、塗工面同士を密着させた。外側両面に新聞印刷用紙原紙を重ね、50kg/m²の圧力でロールに通し、25℃、60%RHで24時間調湿した。3×6cmの試料片とした後、引っ張り試験機で、引っ張り速度30mm/minの条件で測定を行った。測定値が大きいくほど、剥がれにくい（逆の言い方をすると、粘着性が強い）ことを意味する。本発明の新聞印刷用紙では、ネッパリ強度が25.0g/3cm以下のものを、「剥離性が良好である」とした。

【0102】なお、「破れた。」は、引っ張り試験機でサンプルを剥離させる際、接着面で剥離が起こらずに、サンプル自体の層間剥離現象が起こったことを意味する。言い換えれば、この測定法では測定できないほど、粘着性が高いことを意味している。

表面強度の測定：表面強度は、2種類の測定方法、すなわちブリュフバウ印刷試験機による印刷強度の測定及び

(25)

特開平8-232193

47

48

印刷用紙（印刷面積：4×20cm）に、印圧：15N/m、印刷速度：6.0m/secで塗布した。塗布時におけるゴムロールと新聞印刷用紙が剥がれる際の繊維の立上りの個数を、顕微鏡で測定した。測定値が小さいほど、表面強度が強いことを意味する。本発明では、繊維の立上りの個数が20個以下を「表面強度に優れている」とした。

表面強度B（FRT）

新聞印刷用紙をマシン方向に、300mm×幅35mmに切り*

*取り、表面解析装置FIBR 1000（Fibro system AB製）を用いて、一定面積（1m²）における繊維の0.1mmより長い毛羽立ちの数を求めた。測定値が小さいほど、表面強度が優れていることを示している。本発明の新聞印刷用紙では、1m²当たりの毛羽立ちの数が22個以下のものを、「表面強度に優れている」とした。

【0104】

【表14】

例示No.	成分A	成分B	配合比 (A : B)	塗布量 (g/m ²)	点滴吸水度 (秒)	接触角 (度)	ネッパリ強度 (g/2cm)	表面強度A (個)	表面強度B (個)
実施例154 PAM-1	B-3	50 : 50	0.55	>300	92	23.8	5	10	
実施例155 PAM-3	B-3	40 : 60	0.49	>300	91	20.8	6	11	
実施例156 PAM-7	B-3	50 : 50	0.40	>300	90	18.8	6	11	
実施例157 PAM-4	B-3	20 : 80	0.29	115	90	19.5	15	17	
実施例158 PAM-8	B-1	60 : 40	0.41	>300	92	19.8	8	10	
実施例159 PAM-8	B-3	20 : 80	0.72	>300	93	17.5	7	12	
実施例160 PAM-9	B-1	50 : 50	0.42	240	90	18.9	7	12	
実施例161 PAM-9	B-3	50 : 50	0.21	28	86	12.5	12	14	
実施例162 PAM-9	B-6	50 : 50	0.38	100	90	14.6	10	13	
実施例163 PAM-12	B-3	50 : 50	0.50	>300	92	23.7	6	11	
実施例164 PAM-12	B-6	50 : 50	0.30	>300	90	20.1	9	13	
実施例165 PAM-13	B-3	50 : 50	0.33	93	69	18.2	10	12	
実施例166 PAM-14	B-3	50 : 50	0.52	>300	91	23.9	6	11	
実施例167 PAM-22	B-3	50 : 50	0.47	40	84	20.3	8	12	
比較例82 PAM-1	なし	100 : 0	0.48	8	88	破れた。	6	13	
比較例83 PAM-13	なし	100 : 0	0.42	8	55	破れた。	7	13	

【0105】また、得られた新聞印刷用紙の動/静摩擦係数については、本発明の吸水性コントロール組成物を塗布しても、特に、著しく悪化することはない。

例えば、実施例160の新聞印刷用紙

動摩擦係数=0.49 静摩擦係数=0.62

実施例163の新聞印刷用紙

動摩擦係数=0.48 静摩擦係数=0.62

実施例164の新聞印刷用紙

動摩擦係数=0.48 静摩擦係数=0.57

新聞印刷用紙原紙

動摩擦係数=0.45 静摩擦係数=0.56 であった。

なお、動/静摩擦係数の測定は、JAPAN TAPPI No.30-79（紙および板紙の摩擦係数試験方法）に従った。

【0106】

【比較例84】スチレン・マレイン酸重合体（B-1）

を、所定濃度に調製し、塗布液とした。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、ゲートロールコーターを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

【比較例85】スチレン・アクリル酸重合体（B-3）を、所定濃度に調製し、塗布液とした。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、ゲートロールコーターを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

塗布量：0.70g/m²（塗工品と原紙の絶乾重量の差により算出した。）

点滴吸水度：12秒、接触角：72度

表面強度A：40個、表面強度B：36個

【0108】

【比較例86】α-オレフィン・マレイン酸重合体（B-6）を、所定濃度に調製し、塗布液とした。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、ゲートロールコーターを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

塗布量：0.65g/m²（塗工品と原紙の絶乾重量の差により算出した。）

点滴吸水度：11秒、接触角：69度

表面強度A：43個、表面強度B：37個

(26)

特開平8-232193

49

50

重量比)で加え、塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、ゲートロールコーターを用いて、塗布した。しかしながら、ゲートロール塗工時の塗工材料の泡立ちは著しく、塗工適性には問題があった。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

塗布量: 0.50g/m²

点滴吸水度: 17秒、接触角: 75度

ネッパリ強度: 「破れた。」、表面強度A: 7、表面強度B: 11

【0110】

【比較例88】酸化デンプン(商品名: SK-20 / 日本コーンスターチ(株)製)の糊液に、スチレン・アクリル酸系表面サイズ剤(商品名: コロパールM-150-9 / 星光化学工業(株)製)の水溶液を、配合比5:2(固形分重量比)で加え、塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、ゲートロールコーターを用いて、塗布した。しかしながら、ゲートロール塗工時の塗工材料の泡立ちは著しく、塗工適性には問題があった。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

塗布量: 0.54g/m²

点滴吸水度: 12秒、接触角: 70度

ネッパリ強度: 「破れた。」、表面強度A: 6、表面強度B: 10

【0111】

【比較例89】カチオン化デンプン(商品名: CATO 302 / ナショナルスターチアンドケミカル(株)製)の糊液に、ポリマレイン酸ナトリウム塩の水溶液を、配合比10:1(固形分重量比)で加え、さらに、アルキルケテンダイマー(商品名: A-8 / 荒川化学工業(株)製)の分散液を添加し、塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、ゲートロールコーターを用いて、塗布を試みた。しかしながら、ゲートロール塗工時の塗工材料の泡立ちは著しく、長時間のゲートロール塗工はできなかった。短時間の塗工で得られた塗工品について、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

配合比: デンプン/ポリマレイン酸ナトリウム塩/AK D=10/1/1

塗布量: 0.46g/m²

点滴吸水度: 17秒、接触角: 75度

ネッパリ強度: 「破れた。」、表面強度A: 9、表面強度B: 15

動摩擦係数=0.22 静摩擦係数=0.33

ハク酸のナトリウム塩(特公昭63-58960号公報記載物)を添加し、塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、ゲートロールコーターを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

配合比: PAM-3/B-3/剥離剤=1/1/0.05

塗布量: 0.47g/m²

点滴吸水度: >300秒、接触角: 91度

ネッパリ強度: 13.5g/3cm、表面強度A: 7、表面強度B: 11

【0113】

【実施例169】カチオン性を有するPAMの水溶液(PAM-8)に、スチレン・マレイン酸重合体(B-1)の水溶液を、配合比1:1(固形分重量比)で加え、さらに、剥離成分(パーフルオロオクタン酸アンモニウム)を添加し、塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、ゲートロールコーターを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

配合比: PAM-8/B-1/剥離剤=1/1/0.01

塗布量: 0.34g/m²

点滴吸水度: 120秒、接触角: 89度

ネッパリ強度: 16.2g/3cm、表面強度A: 9、表面強度B: 16

【0114】

【実施例170】カチオン性を有するPAMの水溶液(PAM-12)に、スチレン・アクリル酸重合体(B-3)の水溶液を、配合比1:1(固形分重量比)で加え、さらに、剥離成分(ドデシルコハク酸カリウム塩)を添加し、塗布液を調製した。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、ゲートロールコーターを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

配合比: PAM-12/B-3/剥離剤=1/1/0.05

塗布量: 0.52g/m²

点滴吸水度: >300秒、接触角: 91度

ネッパリ強度: 18.0g/3cm、表面強度A: 8、表面強度B: 12

【0115】

【比較例90】酸化デンプン(商品名: SK-20 / 日本コーンスターチ(株)製)の糊液を、所定濃度に調整し、塗布液とした。得られた塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、ゲートロールコーターを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

(27)

特開平8-232193

51

52

【比較例91】PVA（商品名：K-17/電気化学工業（株）製）の水溶液に、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダム共重合体を、PVA 100部に対して、共重合体 5部の割合となるように添加して、塗布液を調製した。この塗布液を、前述の新聞印刷用紙原紙のF面に、ゲートロールコーターを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、新聞印刷用紙を得た。

塗布量：0.65g/m²

点滴吸水度：8秒、接触角：65度

ネッパリ強度：「破れた。」、表面強度A：6、表面強度B：10

【0117】（一般印刷用紙への適用）

【実施例171】カチオン性を有するPAMの水溶液（PAM-1）に、スチレン・アクリル酸重合体（B-3）の水溶液を、配合比1：1（固形分重量比）で加え、塗布液を調製した。得られた塗布液を、上質紙（坪量：78g/m²、点滴吸水度：9秒）に、ゲートロールコーターを用いて、塗布した。塗布後、スーパーカレンダー処理を行い、印刷用紙を得た。

塗布量：0.55g/m²

点滴吸水度：>300秒、接触角：91度

【0118】

10 【0119】

【発明の効果】本発明の吸水性コントロール組成物をゲートロールコーターで塗工することにより、吸水性が改良され、かつ表面強度及び剥離性をバランスよく有した印刷用紙を得ることが可能である。特に、新聞印刷用紙においては、高遠オフセット印刷に適したものが得られる。また、本発明の新聞印刷用紙では、内添サイズを施さなくても、本発明の吸水性コントロール組成物を外添のみにより、サイズ性を付与させることができ、薬品の内添に伴う諸問題の解決を図ることも可能である。さらに、本発明の吸水性コントロール組成物の塗布量、配合比、材料の種類などを任意に変えることにより、幅広い品種に対応することも容易である。

20 *

フロントページの続き

(72)発明者 上堀 由紀子

東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社中央研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.